



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 26 07 79
(21) PV 5211-79
(89) 138 151, DD
(32)(31)(33) právo přednosti od 24 08 78
WP B 01 D/207 453, DD

(40) Zveřejněno 15 09 82
(45) Vydáno 9. IV. 84

(11) 220 598
B1

(51) Int. Cl. C 07 C 7/13

(75)
Autor vynálezu

BALTZ HANS dr., LEUNA, BOGZEK ALFRED dr., HALLE, FISCHER HORAT dipl.-ing.,
BAD DÜRRENBURG, KOLLECKER ROLAND, BERLÍN, POREDDA SIEGFRIED dr., BAD DÜRREN-
BERG, SCHEFFLER MANFRED, HALLE-NEUSTADT, SCHMIDT KARL-HEINZ dr., LEUNA, TILLE
ANTON dr., HALLE, WOHLAND REINER dipl.-ing., HALLE-NEUSTADT, STACH HELMUT dr.,
LOHSE URSULA dr., BERLÍN, NOACK MANFRED, ERKNER, ROSAHL BODO dipl.-ing., BERLÍN, D

(54)

Způsob adsorpčního dělení uhlovodíků

Způsob adsorpčního dělení směsí uhlo-
vodíků, obsahujících zejména parafiny,
olefiny, dieny a aromatické uhlovodíky
s obsahem atomů uhlíku 6 až 24, za účelem
současného oddělení olefinů, dienů a aro-
matických uhlovodíků a zamezení tvorby
vedlejších produktů, přičemž tento způsob
není energeticky náročný. Tento způsob
dělení a získání zpracovávaných konečných
produktů jednoduchým způsobem za mírných
podmínek se provádí tak, že se dílčí pro-
ces adsorpce bez změny teploty a tlaku
provádí v kapalně fázi, dílčí proces de-
sorpce za použití plynného desorbentu ve
smíšené fázi plyn-kapalina a dílčí proces
regenerace molekulárního síta v plynné
fázi.

Tento způsob lze použít při dělení
uvedených směsí uhlovodíků, které mohou
obsahovat jednotlivé složky v různých
koncentracích. Je zejména vhodný pro zís-
kání vysoce koncentrovaných směsí n-mono-
olefinů z produktů katalytické dehydroge-
nace n-parafinů.

НАЗВАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ адсорбционного разделения смесей углеводородов

EVY	27.1.82	DOŠLO	003819	C1
POSTA				
YRIZ				

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Изобретение касается способа адсорбционного разделения смесей углеводородов, содержащих, главным образом, парафины, олефины, диены и ароматические углеводороды предела числа атомов углерода C 6 - C 24 на молекулярных ситах типа X и Y. Оно особенно годно для получения олефинов из смесей углеводородов, получаемых при каталитическом дегидрировании n-парафинов.

ХАРАКТЕРИСТИКА ИЗВЕСТНЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ

В целях разделения органических смесей все более применяют процессы адсорбции. При этом особое значение имеют такие способы, которые в качестве адсорбента применяют естественные или синтетические молекулярные сита.

Одной из основных областей применения для этих процессов является разделение жидких смесей углеводородов, получаемых при производстве олефинов из парафинов или производных парафинов и, главным образом, содержащих парафины и олефины и в качестве основных побочных продуктов диены и ароматические углеводороды того же предела числа атомов углерода. Целевыми продуктами этого разделения являются высококонцентрированные олефины, для которых представляются самые различные области применения, как например, их применение в качестве сырья оксосинтеза и парафины, которые в общем возвращают обратно в процесс получения олефинов. По этим причинам в общем целесообразно, что побочные продукты не остаются в возвращаемом обратно парафине.

Для разделения жидких смесей углеводорода, содержащих в основном парафины, олефины, а также диены и ароматические углеводороды, известны различные способы. По этим способам принципиально весь

процесс разделения, состоящих из определяющих процесс главных частичных ступеней адсорбции и десорбции непредельных компонентов смеси углеводородов, в общем также восстановление молекулярного сита осуществляют или в газовой или в жидкой фазе.

В выкладном описании изобретения к неакцептованной заявке ФРГ 2 128 698 предлагается предпочитаемый в газовой фазе процесс разделения n -олефинов из кипящих в пределе керосинов смесей из n -олефинов и n -парафинов. Способ охарактеризован применением одноядерных ароматических углеводородов, в частности, толуола в качестве десорбента. Основным недостатком является зависящее от способа применения относительно высоких температур и обусловленная этим незначительная адсорбционная емкость и более высокая каталитическая активность применяемых молекулярных сит.

Сверх того, необходимо путем дополнительной обработки разгонкой выделять десорбент из олефинового экстракта и парафинового рафинага.

В принципе, согласно описанию изобретения к патенту США I 518 657, возможно уменьшить каталитическую активность путем применения аммиака для предварительной обработки молекулярного сита и в качестве десорбента. Взятый за основу способ, в частности, годится только для выделения углеводородов C_4 до максимальных температур 473 К. Поэтому он не решает проблему требуемого для разделения смесей углеводородов $C_6 - C_{24}$ применения более высоких температур и сверх того, вследствие постоянной частичной нагрузки молекулярного сита аммиаком ведет к уменьшенной адсорбционной емкости.

Более благоприятные предпосылки дает процесс разделения в жидкой фазе. По описанию изобретения к патенту США 3 265 750, между прочим, адсорбируют прежде всего из олефинсодержащих углеводородов $C_4 - C_{20}$ олефины и затем десорбируют с помощью различных полярных жидкостей, предпочтительно с помощью низкокипящих олефинов. Восстановление молекулярного сита осуществляют потом по известным методам, например, путем подогрева до повышенных температур, или путем воздействия низких давлений, или по указанному предпочитаемому режиму работы путем обработки с низкокипящими парафинами.

Поэтому более выгодно проведение, согласно описанию изобретения к патенту США 3 510 423 и восстановление молекулярного сита в течение непрерывного жидкофазного процесса. В качестве десорбента выбирают олефиновый жидкий продукт с различными, по сравнению с олефином, свойствами адсорбции.

Этот способ разделения в жидкой фазе, как и другие известные способы, имеют тот совместный недостаток, что по меньшей мере олефиновый экстракт, при непрерывном режиме работы, а также парафиновый рафинат содержат значительные количества жидкого десорбента. При этом, однако, нельзя обойти энергоемкую обработку разгонкой целового продукта.

ЦЕЛЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Целью изобретения является совместное разделение олефинов, диенов и ароматических углеводородов из их смесей с парафинами при избежании образования побочных продуктов и высоких энергетических затрат при получении целевых продуктов из экстракта и рафината.

ИЗЛОЖЕНИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В основу изобретения положено техническое задание, разработать процесс разделения, осуществимый по меньшей мере в мягких условиях и в результате чего получают смеси, которые можно переработать простыми и экономически выгодными методами в соответственные целевые продукты.

Это задание неожиданно решается таким образом, что частичный процесс адсорбции осуществляют в жидкой форме, частичный процесс десорбции при применении газообразного десорбента в газовой-жидкостно-смешанной фазе и частичный процесс восстановления молекулярного сита в газовой фазе, не изменяя температуру или давление. Способ, согласно изобретению, адсорбционного разделения смесей углеводородов, содержащих, главным образом, парафины, олефины, диены и ароматические углеводороды предела числа атомов

углерода $C_6 - C_{20}$ на молекулярных ситах типа X и Y, отличающийся тем, что в первом периоде времени из жидкой фазы предпочтительно адсорбируют олефины, диены и ароматические углеводороды на молекулярном сите и отбирают, главным образом, только рафинат, содержащий парафины, в последующем втором периоде времени в газожидкостно-смешанной фазе посредством газообразного десорбента десорбируют адсорбированные на молекулярном сите соединения и по сравнению с применяемой смесью углеводородов отбирают продукт десорбции, обогащенный олефинами, диенами и ароматическими углеводородами, в последующем третьем периоде времени в газовой фазе вытесняют газообразный десорбент с помощью неадсорбируемого в условиях процесса молекулярным ситом газообразного вытесняющего вещества и в этих трех периодах времени поддерживают одинаковые, в основном изотермические и изобарные условия с температурой между 273 и 573 К, предпочтительно 293 и 473 К с давлением между $9,8 \cdot 10^4$ и $2,94 \cdot 10^6$ Па, 273 и 573 К, предпочтительно $9,8 \cdot 10^4$ и $1,47 \cdot 10^6$ Па.

После обработки молекулярного сита с помощью вытесняющего вещества достигается исходное состояние. Следовательно возможно процесс повторять в последовательных циклах. В качестве газообразного десорбента предпочтительно применяют аммиак или аммиак в смеси с другими, в условиях процесса неадсорбируемыми молекулярным слоем ситом газами, например, водородом, азотом или инертными газами. Из-за основных свойств аммиака достигается явное снижение каталитической активности молекулярных сит и этим снижением количества образуемых побочных продуктов. Однако возможно в условиях процесса применять газообразные амины или низкомолекулярные углеводороды.

В качестве газообразного вытесняющего средства предпочтительно применяют водород или водород в смеси с другими, в условиях процесса неадсорбируемыми ситом газами. Конечно также возможно исключительное применение такого рода газов или соответственных смесей.

Благоприятнее всего в первом периоде времени поддерживать нагрузку молекулярного сита жидкой смесью углеводородов между

0,1 и 10 об/об. ч, во втором периоде времени нагрузку молекулярного сита газообразным десорбентом между 100 и 1 000 об/об.ч, в пересчете на нормальное состояние и в третьем периоде времени нагрузку молекулярного сита газообразным вытесняющим веществом между 100 и 1 000 об/об. ч, в пересчете на нормальное состояние.

В особом варианте между первым и вторым периодами времени включают дополнительный период времени, в котором молекулярное сито промывают промывными средствами и в котором поддерживают одинаковые в основном изотермические и изобарные условия, как в остальных периодах времени. Получаемый при промывке жидкий продукт возвращают обратно в исходный продукт.

Самым простым путем молекулярное сито промывают газообразным средством, преимущественно водородом или водородом в смеси с другими, в условиях процесса неадсорбируемыми молекулярным ситом, газами и при нагрузке 100 до 1 000 об/об ч. в пересчете на нормальное состояние. Целесообразно, если промывное и вытесняющее средства являются идентичными.

Особенно выгодно промывать молекулярное сито жидким промывным средством, преимущественно продуктом десорбции второго периода времени в смеси с парафиновыми углеводородами и при нагрузке 0,1 до 10 об/об ч.

Способ, согласно изобретению, можно осуществлять при применении любых неподвижных молекулярных сит типа X и Y. Следовательно и возможно применять ионообменные или модифицированные путем специальной предварительной обработки молекулярные сита. При повторном применении молекулярных сит в последовательных процессах разделения фактически не устанавливается никакого снижения адсорбционной емкости.

По способу, согласно изобретению, возможно разделение предоставленных в распоряжение из различных процессов смесей углеводородов, содержащих в основном парафины, олефины, диены и ароматические углеводороды. В общем не требуется никакой особой очистки разделяемых смесей углеводородов. Разрушения можно ожидать толь-

ко со стороны явно доказуемых количеств кислот, карбонильных соединений, спиртов, серных соединений и воды. Концентрации отдельных компонентов смеси углеводородов могут колебаться в относительно широких пределах. Поэтому также возможно, получаемый в первой ступени разделения продукт, содержащий по сравнению с исходной смесью углеводородов уже более высокие концентрации олефинов, диенов и ароматических углеводородов, применять в качестве исходного продукта во второй ступени разделения. Вследствие последовательного включения любого количества ступеней разделения можно получать в последней ступени экстракт в качестве продукта десорбции, концентрация остаточных парафинов которого определяется количеством ступеней разделения. Для такого режима работы подходят как основной вариант способа, согласно изобретению, так и его особый вариант. Конечно, по обоим вариантам также можно параллельно работать с любым количеством ступеней разделения, При этом целесообразно объединять ступени разделения в 3 или 4 группы каждая, по меньшей мере с одной ступенью разделения. В таком случае в первой группе ступеней разделения может происходить адсорбция, в третьей происходит восстановление молекулярного сита и, при необходимости, в четвертой - промывка. Вследствие переключения группы ступеней разделения можно достигать квази-непрерывного состояния процесса разделения.

Так как в способе, согласно изобретению, в качестве посторонних продуктов должны быть применены только газообразные вещества, очистка экстракта и рафината совсем несложна. В принципе её можно осуществлять по различным известным способам разделения газов и жидкостей. Самым простым путем очистку можно осуществлять тем, что непосредственно после снятия давления и охлаждения осуществляют разделение фаз. При применении аммиака в качестве десорбента при необходимости целесообразна отгонка газов еще до охлаждения.

Способ, согласно изобретению, особенно выгодно можно применять при разделении смесей углеводородов, получаемых при каталитическом дегидрировании n-парафинов с максимальным пределом числа атомов углерода 24. Смеси углеводородов такого рода в общем содержат 85 - 90 масс. % парафинов, 8 - 15 масс. % олефинов с пред-

почтительно внутренними двойными связями, до 0,5 масс % диенов, до 0,5 масс % ароматических углеводородов и минимальные количества нафтенов, изо-углеводородов в пределе числа атомов углерода исходных парафинов, а также следы крекинг- углеводородов. Целевыми продуктами разделения этих смесей углеводородов являются высококонцентрированные смеси олефинов с предпочтительно внутренней двойной связью и парафины, которые снова можно применять в качестве исходных продуктов каталитического дегидрирования. Высококонцентрированные смеси олефинов годны в качестве сырья для различных известных способов, в частности, для гидроформилирования спиртов поверхностно-активных веществ.

Если разделение смеси углеводородов каталитического дегидрирования осуществляют по основному варианту способа, согласно изобретению, то после первой ступени получают рафинат, содержащий только незначительное остаточное содержание олефинов, диенов и ароматических углеводородов, всего максимально около 0,5 масс. % и в качестве экстракта-продукта десорбции с общей концентрацией олефинов, диенов и ароматических углеводородов около 75 масс. %. Экстракт без дополнительной обработки во второй ступени разделения можно до соответственной общей концентрации не менее 98 масс. %. Но также возможно полученный в первой ступени разделения экстракт, согласно предпочтительному варианту способа, согласно изобретению, непосредственно применять в качестве промывного средства в этой ступени разделения и таким образом достигать общей концентрации не менее 98 масс. %. После отделения газов экстракт и рафинат годны непосредственно для гидроформилирования или каталитического дегидрирования.

Способ отличается несколькими одновременно действующими преимуществами. Так например, в процессе способа, согласно изобретению, не заметно никакого значительного образования побочных продуктов. Сохраняется нормальная структура олефинов. Наблюдаемую изомеризацию двойной связи олефинов надо причислять ко всем соответствующим способам разделения. Её надо учесть только при применении н-олефинов. Так как в техническом масштабе в качестве разделяемых продуктов имеются в распоряжении почти исключительно смеси, содержащие олефины в виде изомеров с двойной связью, в част-

ности с внутренней двойной связью, не надо уделять особое внимание изомеризации двойной связи. При предпочтительном применении аммиака в качестве десорбента изомеризация двойной связи так незначительна, что не надо уделять ей внимания.

Проведение адсорбции в жидкой фазе обеспечивает все преимущества способа разделения в жидкой фазе. Предложенное, согласно изобретению, применение газообразного десорбента и проведение восстановления в газовой фазе, позволяют, однако, предотвратить известные недостатки способа разделения в жидкой фазе, обусловленные, главным образом, вследствие трудоемкой обработки экстракта и рафината.

При выгодном применении способа, согласно изобретению, для разделения смесей углеводородов каталитического дегидрирования получают высококонцентрированный экстракт олефинов, который без особой очистки непосредственно годится для дальнейшей обработки, в частности для гидроформилирования. Получаемый парафиновый рафинат также без особой очистки можно применять в качестве исходного продукта для каталитического дегидрирования. Экстракт и рафинат содержат имеющиеся только в исходном продукте загрязнения. Образование побочных продуктов во время процесса разделения не наблюдается.

ПРИМЕРЫ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

ПРИМЕР I

В адсорбционную колонку с внутренним диаметром 24 мм и длиной 310 мм загружают 140 мм активированного молекулярного сита типа X (крупность зерен 0,63 - I, 25 мм). В течение всего опыта поддерживают постоянную температуру 393 К и постоянное давление $1,27 \cdot 10^5$ Па.

Через слой молекулярного сита направляют смесь углеводорода, содержащую 92,6 масс % н-тридекана, 6,6 масс % н-тридекенов, 0,5 масс % н-тридекадиенов и 0,3 масс % ароматических углеводо-

родов с нагрузкой I об/об ч. (расчитано как единица объема жидкой смеси углеводородов на единицу объема слоя молекулярного сита и час).

Добавку смеси углеводородов прекращают, когда концентрация выделяемых тридекенов в получаемом рафинате превращает 0,3 масс. %. Полученный рафинат потом содержит 99,8 масс. % н-тридекана, 0,1 масс. % н-тридекенов, 0,05 масс. % тридекадиенов и 0,05 масс. % тридекадиенов и 0,5 масс. % ароматических углеводородов.

После почти полного удаления неадсорбированной, оставшейся в колонке адсорбции смеси углеводородов простым спуском, осуществляют адсорбцию адсорбированных углеводородов аммиака, направляющим через слой молекулярного сита с нагрузкой 400 об/об ч. (расчитанной как единица объема аммиака в нормальном состоянии на единицу объема слоя молекулярного сита и час). При этом получают продукт десорбции с содержанием 53,2 масс % н-тридекана, 40,6 масс. % н-тридекенов, 3,2 масс. % н-тридекадиенов и 3 масс. % ароматических углеводородов.

Затем десорбент вытесняют путем обработки с 600 об/об ч. (расчитанный как единица объема водорода на единицу объема слоя молекулярного сита и час). Таким образом молекулярное сито восстанавливают и готовят для следующего процесса адсорбции.

ПРИМЕР 2

Применяют молекулярное сито типа У. Колонка адсорбции, объем и крупность зерен молекулярного сита соответствуют примеру I. Во время всего опыта поддерживают постоянную температуру 353 К и постоянное давление $1,27 \cdot 10^5$ Па.

Через слой молекулярного сита направляют смесь углеводородов, содержащую 85,0 масс % н-тридекана, 14,2 масс % н-тридекенов, 0,3 масс. % н-тридекадиенов и 0,5 масс. % ароматических углеводородов с нагрузкой 2 об/об ч. Добавку смеси углеводородов прекращают согласно названным в примере I критериям. Полученный ра-

финат имеет указанный в примере I состав.

После окончания добавки смесей углеводородов удерживают неадсорбированную, оставшуюся в колонке адсорбции смесь углеводородов путем промывки водородом при нагрузке 500 об/об ч. Последующая затем десорбция с 300 об/об ч. аммиака дает продукт десорбции с содержанием 6,3 масс. % н-тридекана, 89,6 масс. % н-тридекенов, 1,6 масс. % н-тридекадиенов и 2,5 масс. % ароматических углеводородов.

Восстановление молекулярного сита осуществляют согласно примеру I водородом при нагрузке 800 об/об ч.

ПРИМЕР 3

Применяют молекулярное сито типа ВаХ. Колонка адсорбции, объем и крупность зерен молекулярного сита соответствуют примеру I.

Во время всего опыта поддерживают постоянную температуру 423 К и постоянное давление $2,94 \cdot 10^5$ Па.

Через слой молекулярного сита направляют при нагрузке 0,5 об/об ч. смесь углеводородов, содержащей 88,6 масс. % н-тридекана, 10,9 масс. % н-тридекенов, 0,1 масс. % н-тридекадиенов и 0,4 масс. % ароматических углеводородов. Добавку смеси углеводородов прекращают согласно указанным в примере I критериям. Полученный рафинат имеет указанный в примере I состав.

После окончания добавки смеси углеводородов удерживают неадсорбированную, оставшуюся в колонке адсорбции смесь углеводородов путем промывки полученным согласно примеру продуктом десорбции при нагрузке I об/об ч.

Последующая десорбция с 800 об/об ч. аммиака дает продукт десорбции с содержанием 0,5 масс. % н-тридекана, 96,1 масс. % н-тридекенов, 0,9 масс. % н-тридекадиенов и 2,5 масс. % ароматических углеводородов.

Восстановление молекулярного сита осуществляют согласно примеру I водородом при нагрузке I 000 об/об ч.

ПРИМЕР 4

Колонка адсорбции, молекулярное сито, а также объем и крупность зерен молекулярного сита соответствуют примеру I.

Во время всего опыта поддерживают постоянную температуру 473 К и постоянное давление $9,8 \cdot 10^5$ Па.

Через слой молекулярного сита направляют смесь водородов, состоящую из 68,7 масс. % н-тридекана, 30,0 масс % н-тридекенов, 0,4 масс. % н-тридекадиенов и 0,9 масс. % ароматических углеводородов с нагрузкой 2 об/об ч. Добавку смеси углеводородов прекращают согласно указанным в примере I критериям. Полученный рафинат имеет указанный в примере I состав.

После окончания добавки смеси углеводородов удаляют неадсорбированную, оставшуюся в колонке адсорбции смесь углеводородов путем промывки водородом при нагрузке 600 об/об ч.

Последующая десорбция с 600 об/об ч. аммиака дает продукт десорбции с содержанием 0,9 масс % н-тридекана, 95,1 масс. % н-тридекенов, 1,6 масс. % н-тридекадиенов и 2,4 масс. % ароматических углеводородов.

Восстановление молекулярного сита осуществляют согласно примеру 3.

ПРИМЕР 5

Колонка адсорбции, молекулярное сито, а также объем и крупность зерен молекулярного сита соответствуют примеру I.

Во время всего опыта поддерживают постоянную температуру 293 К и постоянное давление $1,96 \cdot 10^5$ Па.

Через слой молекулярного сита направляют смесь углеводородов, содержащую в пределе числа атомов углерода $C_{11} - C_{14}$ 89,2 масс % н-парафинов, 9,5 масс. % н-моноолефинов, 0,1 масс. % н-диенов, 0,3 масс. % ароматических углеводородов и 0,8 масс. % изо-углеводородов и нефтены с нагрузкой I об/об ч. Добавку смеси углеводородов прекращают согласно указанным в примере I критериям. В состав полученного рафината входят 99,0 масс. % н-парафинов, 0,1 масс. % н-моноолефинов, 0,05 масс. % н-диенов, 0,05 масс. % ароматических

углеводородов и 0,8 масс. % изо-углеводородов и нафтенев.

После окончания добавки смеси углеводородов удаляют неадсорбированную, оставшуюся в колонке адсорбции смесь углеводородов путем промывки продуктом десорбции, полученным согласно примеру из разделяемой смеси углеводородов предела числа атомов углеводорода $C_{11} - C_{14}$ при нагрузке 2 об/об ч.

Последующая десорбция с 1 000 об/об ч. аммиака продукт десорбции с содержанием 10,1 масс. % н-парафинов, 75,2 масс. % н-моноолефинов, 1,6 масс. % диенов, 2,9 масс. % ароматических углеводородов и 0,2 масс. % изо-углеводородов и нафтенев.

Восстановление молекулярного сита осуществляют согласно примеру 2.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ адсорбционного разделения углеводородов, содержащих в основном парафины, олефины, диены и ароматические углеводороды предела числа атомов углерода $C_6 - C_{24}$, на молекулярных ситах типа X и Y, отличающийся тем, что в первом периоде времени из жидкой фазы на молекулярном сите предпочтительно адсорбируют олефины, диены и ароматические углеводороды и отбирают, главным образом, только рафинат, содержащий парафины; в последующем втором периоде времени в газовой фазе с помощью газообразного десорбента десорбируют адсорбированные на молекулярном сите соединения и по сравнению с применяемой смесью углеводородов отбирают продукт десорбции, обогащенный олефинами, диенами и ароматическими углеводородами; в последующем третьем периоде времени в газовой фазе газообразный десорбент вытесняют с помощью неадсорбируемого в условиях процесса на молекулярном сите газообразного вытесняющего вещества и в этих трех периодах времени поддерживают одинаковые, в основном изотермические и изобарные условия между 273 и 473 К, предпочтительно 293 и 423 К и $9,8 \cdot 10^4$ до $2,94 \cdot 10^6$ Па, предпочтительно $9,8 \cdot 10^4$ до $1,47 \cdot 10^6$ Па.
2. Способ по пункту 1, отличающийся тем, что в качестве газообразного десорбента применяют аммиак или аммиак в смеси с другими в условиях процесса неадсорбируемыми молекулярным ситом газами.
3. Способ по пункту 1, отличающийся тем, что в качестве газообразного вытесняющего вещества применяют водород или водород в смеси с другими в условиях процесса неадсорбируемым молекулярным ситом газами.
4. Способ по пункту 1, отличающийся тем, что в первом периоде времени поддерживают нагрузку молекулярного сита с жидкой смесью углеводородов между 0,1 и 10 об/об ч., во втором периоде времени нагрузку молекулярного сита с газообразным десорбентом между 100 и 1 000 об/об ч., рассчитанной для нормального состояния и

в третьем периоде времени нагрузку молекулярного сита с газообразным вытесняющим веществом между 100 и 1 000 об/об ч., рассчитанной для нормального состояния.

5. Способ по пункту 1, отличающийся тем, что между первым и вторым периодами времени включают дополнительный период времени, в котором молекулярное сито промывают промывным веществом и в котором поддерживают одинаковые, главным образом, изотермические и изобарные условия, как и в других трех периодах времени.
6. Способ по пункту 5, отличающийся тем, что молекулярное сито промывают газообразным веществом, предпочтительно водородом в смеси с другими в условиях процесса неадсорбируемыми молекулярным ситом газами и с нагрузкой 100 - 1.000 об/об ч., рассчитанной для нормального состояния.
7. Способ по пункту 5, отличающийся тем, что молекулярное сито промывают жидким промывным веществом, предпочтительно продуктом адсорбции второго периода времени или продуктом десорбции второго периода времени в смеси с парафиновыми углеводородами и с нагрузкой 0,1 до 10 об/об ч.

АННОТАЦИЯ

Способ адсорбционного разделения смесей углеводородов, содержащих, главным образом, парафины, олефины, диены и ароматические углеводороды предела числа атомов углеводорода $C_6 - C_{24}$ с целью совместного выделения олефинов, диенов и ароматических углеводородов и недопущения образования побочных продуктов, а также во избежание больших энергетических затрат при получении продуктов. Соответствующее задание, разработать процесс разделения с получением в мягких условиях простым образом обрабатываемых целевых продуктов, решается тем, что без изменений температуры и давления частичный процесс адсорбции осуществляют в жидкой фазе, частичный процесс десорбции при применении газообразного десорбента в газожидкостной смешанной фазе и частичный процесс восстановления молекулярного сита в газовой фазе.

Этот способ можно применять при разделении названных смесей углеводородов, которые могут содержать отдельные компоненты в различных концентрациях. Особенно он годен для получения высококонцентрированных смесей n -моноолефинов из продуктов каталитического дегидрирования n -парафинов.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob adsorpčního dělení uhlovodíků, obsahujících zejména parafiny, olefiny, dieny a aromatické uhlovodíky s počtem uhlíkových atomů 6 až 24 na molekulárních sítích typu X a Y, vyznačující se tím, že v první časové etapě se z kapalně fáze na molekulárním síti adsorbují přednostně olefiny, dieny a aromatické uhlovodíky a odebírá se pouze rafinát obsahující parafiny, v následující druhé časové etapě se v plynné fázi plyným desorbentem desorbují sloučeniny adsorbované na molekulárním síti a ve srovnání s výchozí směsí uhlovodíků se odebírá produkt desorpce obohacený olefiny, dieny a aromatickými uhlovodíky, v následující třetí časové etapě se v plynné fázi plyný desorbent vytěsňuje plynou vytěsňující látkou, která se neadsorbuje za podmínek způsobem na molekulárním síti a v těchto třech etapách se udržují stejné izotermické a izobarické podmínky mezi 273 a 473 K, výhodně 293 a 423 K a 98 kPa až 2,94 MPa, výhodně 98 kPa až 1,47 MPa.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako plyný desorbent použije amoniak nebo amoniak ve směsi s jinými plyny, které se za podmínek způsobu neadsorbují molekulárním sítem.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako plyná vytěsňující látka použije vodík nebo vodík ve směsi s jinými plyny, které se za podmínek způsobu neadsorbují molekulárním sítem.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se v první časové etapě použije zatížení molekulárního síti kapalnou směsí uhlovodíků mezi 0,1 a 10 obj./obj.h, ve druhé časové etapě zatížení molekulárního síti plyným desorbentem mezi 100 a

1 000 obj./obj.h, přepočteno na normální podmínky a ve třetí časové etapě zatížení molekulárního síta plynnou vytěsňující látkou mezi 100 a 1 000 obj./obj.h, přepočteno na normální podmínky.

5. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se mezi první a druhou časovou etapou zařadí pomocná časová etapa, ve které se molekulární síto promývá promývací látkou a ve které se udržují stejné izotermní a izobarické podmínky jako v ostatních třech etapách.

6. Způsob podle bodu 5, vyznačující se tím, že se molekulární síto promývá plynnou látkou, výhodně vodíkem ve směsi s jinými plyny, které se za podmínek způsobu neadsorbují molekulárním sítem, při zatížení 100 až 1 000 obj./obj.h, přepočteno na normální podmínky.

7. Způsob podle bodu 5, vyznačující se tím, že se molekulární síto promývá kapalnou promývací látkou, výhodně produktem adsorpce ze druhé časové etapy, nebo produktem desorpce ze druhé časové etapy ve směsi s parafinovými uhlovodíky a při zatížení 0,1 do 10 obj./obj.h.

Uznáno vynálezem na základě výsledků expertizy, provedené
Úřadem pro vynálezectví a patentnictví, Berlín, DD